

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/14483 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 175/16,  
B05D 3/04

Talweide 12, 67251 Freinsheim (DE). KRANWETVO-  
GEL, Reiner [DE/DE]; Neustadter Strasse 38, 67454  
Hassloch (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08284

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitsötter,  
Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, 81679 München  
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. August 2000 (24.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,  
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 40 312.0 25. August 1999 (25.08.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];

67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JAWOREK, Thomas [DE/DE]; Neugasse 41, 67169 Kallstadt (DE). SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim (DE). KÖNIGER, Rainer [DE/DE];

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SCRATCH-RESISTANT COATINGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KRATZFESTER BESCHICHTUNGEN

**WO 01/14483 A1** (57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing scratch-resistant coatings. The inventive method comprises the following steps: applying at least one coating means that can be hardened by UV radiation to at least one surface of an object to be coated, whereby the coating means comprises at least one polymer and/or oligomer P1 with, on average, at least one ethylenically unsaturated double bond per molecule, hardening the coating means under the influence of UV radiation. The inventive method is characterised in that the coating means is hardened in an oxygen-containing protective gas which is provided with an oxygen partial pressure ranging from 0.2 to 18 kPa.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte: Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül umfasst; Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.



Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kratfesten Beschichtungen auf Basis von strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln.

- 10 Beschichtungsmittel, die durch UV-Strahlung aushärten, werden in der Technik für die Herstellung hochwertiger Beschichtungen eingesetzt. Bei strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln handelt es sich in der Regel um fließfähige Zubereitungen auf Basis von Polymeren oder Oligomeren mit vernetzungsaktiven Gruppen, die bei  
15 Einwirkung von UV-Strahlung eine Vernetzungsreaktion miteinander eingehen. Hierdurch kommt es zur Bildung eines hochmolekularen Netzwerks und damit zur Ausbildung eines festen, polymeren Films. Im Unterschied zu den bislang häufig eingesetzten thermisch härtbaren Beschichtungsmitteln können strahlungshärtbare Beschichtungsmittel frei von Lösungs- oder Dispergiermitteln eingesetzt werden. Zudem zeichnen sie sich durch sehr kurze Härtungszeiten aus, was insbesondere bei der kontinuierlichen Verarbeitung in Lackierstraßen von Vorteil ist.  
20  
25 Durch UV-Strahlung härtbare Beschichtungsmittel weisen in der Regel ein hohe Oberflächenhärte und eine gute Chemikalienresistenz auf. Seit einiger Zeit besteht der Wunsch nach Beschichtungen, die eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen, damit die Beschichtung beispielsweise beim Reinigen nicht beschädigt wird und ihren  
30 Glanz verliert. Gleichzeitig sollen die Beschichtungen die bei strahlungsgehärteten Beschichtungen üblicherweise erreichten Eigenschaften beibehalten.

In der Literatur wurden verschiedentlich die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und die Zusammenhängen zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben (zu kratfesten Beschichtungen siehe z.B. J. L. Courter, 23<sup>rd</sup> Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans 1996).

35  
40

Für die quantitative Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung sind verschiedene Prüfmethoden beschrieben. Beispiele sind die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests (P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seite 27 - 37), mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethoden analog Ritzhärtemessungen, wie sie beispielweise von G. Jüttner, F. Meyer, G. Menning, Kunststoffe 1988, 88,

2038 - 42, beschrieben werden. Ein weiterer Test zur Bestimmung der Kratzfestigkeit ist in European Coatings Journal 4/99, S. 100 bis 106 beschrieben.

5 Nach dem heutigen Stand der Entwicklung werden drei Wege zu kratzfesten Oberflächen diskutiert, die grundsätzlich auch auf UV-härtende Systeme übertragbar sind.

Der erste Weg beruht auf der Erhöhung der Härte des Beschichtungsmaterials. So beschreibt beispielsweise die EP-A 544 465 Beschichtungsmittel für kratzfeste Beschichtungen, das kolloidales Siliciumdioxid und Hydrolyseprodukte von Alkoxysilylacrylaten enthält. Die Erhöhung der Härte beruht hier auf der Einarbeitung des Siliciumdioxids in die Polymermatrix der Beschichtung. Die hohe Härte geht jedoch zu Lasten anderer Eigenschaften, wie der Eindringtiefe oder der Haftung, die für Beschichtungsmaterialien unerlässlich sind.

Der zweite Weg beruht darauf, das Beschichtungsmaterial so zu wählen, dass es beim Verkratzen im reversiblen Deformationsbereich beansprucht wird. Es handelt sich um Materialien, die eine hohe reversible Deformation zulassen. Der Verwendung von Elastomeren als Beschichtungsmaterial sind jedoch Grenzen gesetzt. Derartige Beschichtungen zeigen meist eine schlechte Chemikalienstabilität.

Ein dritter Ansatz versucht, Beschichtungen mit zähem, d. h. plastischem Deformationsverhalten zu erzeugen und gleichzeitig die beim Verkratzen auftretende Schubspannung innerhalb des Beschichtungsmaterials möglichst klein zu halten. Dies gelingt durch Reduktion des Reibungskoeffizienten, z. B. durch Verwendung von Wachsen oder Slipadditiven. Lackadditive für UV-härtende Systeme werden beispielsweise in B. Hackl, J. Dauth, M. Dreyer; Farbe & Lack 1997, 103, 32 - 36 beschrieben.

35 In der US 5,700,576 wird eine UV-härtende, kratzfeste Beschichtung beschrieben, die 1 - 30 Gew.-% eines prepolymeren Verdickers mit Thiolgruppen und 20 - 80 Gew.-% eines oder mehrerer polyfunktioneller Acrylate oder Methacrylate sowie Verdünner, insbesondere Reaktivverdünner, die eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten, Radikalstarter und weitere übliche Additive für die Lackherstellung enthalten. Die Polymerisation und damit Aushärtung der Beschichtung wird durch Bestrahlung mit UV-Licht, z. B. unter Inertgas, ausgelöst.

Die zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen vorgeschlagenen Lösungswege vermögen jedoch nicht zu befriedigen, da sie vergleichsweise aufwendig sind und die übrigen Beschichtungseigenschaften nicht zufriedenstellend sind.

In einer anderen Erfindung, die Gegenstand einer parallelen Anmeldung ist, wurde gefunden, dass die Herstellung kratzfester Beschichtungen mit ausgewogenem Eigenschaftsprofil gelingt, wenn man eine strahlungshärtbare Beschichtung auf Basis von Urethan-  
10 acrylaten unter Inertgasbedingungen aushärtet. Inertgase enthalten in der Regel nicht mehr als 500 ppm Sauerstoff, was unter Normalbedingungen einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als 0,05 kPa entspricht. Der weitgehende Ausschluss von Sauerstoff verlangt eine aufwendige Technologie. Zum Ausschluss von Sauer-  
15 stoff muss bei Körpern, d. h. nicht flächigen Gegenständen mit einer dreidimensionalen Gestaltung, die Härtung der Beschichtung in nach außen abgeschlossene Kammern erfolgen, die konsequent unter Inertgasatmosphäre gehalten werden. Dies würde insbesondere bei kontinuierlich arbeitenden Lackierstraßen eine aufwendige  
20 Schleusentechnik erfordern und wäre daher nicht wirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik  
25 überwindet.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Herstellung kratzfester Beschichtungen gelingt, wenn man ein übliches strahlungshärtbares Beschichtungsmittel durch Einwirkung ultraviolet-  
30 ter Strahlung in einer sauerstoffhaltigen Schutzgasatmosphäre härtet, die einen Sauerstoffpartialdruck von nicht mehr als 18 kPa aufweist, ohne dass strikte Inertgasbedingungen erforderlich sind.

35 Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte:

- Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Be-  
40 schichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül umfasst,

- Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.

Ein Sauerstoffpartialdruck von 18 kPa entspricht bei einem unter Normaldruck befindlichen Schutzgas einem Volumenanteil des Sauerstoffs von etwa 20 Vol-%. Unter gleichen Bedingungen entspricht ein Sauerstoffpartialdruck von 0,2 kPa einem Volumenanteil des Sauerstoffs von 2200 ppm Sauerstoff im Schutzgas. (vgl. auch E.W. Bader /Hrsg.), Handbuch der gesamten Arbeitsmedizin, Bd. 1 Urban und Schwarzenberg, Berlin, München, Wien 1961, S. 665). Ein Sauerstoffpartialdruck von 9 kPa entspricht 10 Vol-% Sauerstoff im Schutzgas.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es lediglich erforderlich, dass die Beschichtungsmittel in den Bereichen, wo die Härtung stattfindet, im Moment ihrer Belichtung mit UV-Strahlung einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 18 kPa ausgesetzt sind. Die relevanten Bereiche sind die mit den strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln versehenen Oberflächenbereiche des zu beschichtenden Gegenstands im Moment ihrer Belichtung mit UV-Strahlung. Zur Erreichung einer optimalen Kratzfestigkeit beträgt der Sauerstoffpartialdruck vorzugsweise nicht mehr als 17 kPa ( $\approx$  19 Vol-%), insbesondere nicht mehr als 15,3 kPa ( $\approx$  17 Vol-%) und besonders bevorzugt nicht mehr als 13,5 kPa ( $\approx$  15 Vol-%). Optimale Härtungsergebnisse erzielt man in der Regel bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich von 0,5 kPa bis 10 kPa ( $\approx$  5.500 ppm - 11 Vol-%), insbesondere im Bereich von 0,5 bis 6,3 kPa ( $\approx$  5.500 ppm - 7 Vol-%). Typischerweise wird der Sauerstoffpartialdruck einen Wert von 0,5 kPa, insbesondere 0,9 kPa ( $\approx$  1 Vol-%), 1,8 kPa ( $\approx$  2 Vol-%) oder 2,5 kPa ( $\approx$  3 Vol-%) nicht unterschreiten.

Als Schutzgase kommen inerte Gase wie Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Edelgase, z. B. Argon, und deren Mischungen mit Luft oder Sauerstoff in Betracht, wobei als inerte Gase Argon und Stickstoff und insbesondere Stickstoff bevorzugt sind.

Als Polymere P1 für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Zubereitungen kommen grundsätzlich alle Polymere und oder Oligomere in Frage, die im Mittel wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung je Polymer- bzw. Oligomermolekül aufweisen, welche

sich unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung, wie UV-Strahlung, radikalisch polymerisieren lassen.

In der Regel wird der Gehalt ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen in P1 im Bereich von 0,01 bis 1,0 mol/100 g P1, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,8 mol/100 g P1 und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 mol/100 g P1, liegen. Die Begriffe Polymer und Oligomer umfassen hier und im Folgenden Polymerisate, Polykondensate und Polyadditionsprodukte, chemisch modifizierte Polymere als auch Prepolymere. Geeignete Prepolymere sind z. B. erhältlich durch Umsetzung von polyfunktionellen Verbindungen, welche wenigstens zwei reaktive Gruppen aufweisen, mit monofunktionalen oder polyfunktionellen Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine reaktive Gruppe aufweisen, welche mit den reaktiven Gruppen der vorgenannten polyfunktionellen Verbindungen unter Bindungsbildung reagieren kann.

Die Polymere bzw. Oligomere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_N$  von wenigstens 400 g/mol auf. Vorzugsweise beträgt  $M_N$  maximal 50.000 und liegt insbesondere im Bereich von 500 bis 5.000.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsmittel eingesetzt deren Polymere oder Oligomere P1 pro Molekül im Mittel wenigstens 2 und besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polymere oder Oligomere P1 ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf.

Ausserdem weisen die strahlungshärtbaren Beschichtungsmittel bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPas (bestimmt mittels Rotations-Viskosimeter nach DIN EN ISO 3319) auf.

Derartige strahlungshärtbare Polymere und/oder Oligomere P1 sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Eine Übersicht über derartig Beschichtungsmittel findet sich beispielsweise in P.K.T. Oldring (Herausgeber) Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulations for Coatings and Paints, Vol. II, SITA Technology, London 1991. Auf den Inhalt dieses Werks wird, soweit es strahlungshärtbare Beschichtungsmittel beschreibt, in vollem Umfang Bezug genommen.

In den Polymeren oder Oligomeren P1 weisen die Doppelbindungen in der Regel eine Vinyliden-Struktur ( $\text{CH}_2=\text{CR}$ -Struktur mit R = H oder  $\text{CH}_3$ ) auf, die von Vinyl-, Allyl-, Methallylestern, -ethern oder

## 6

-aminen oder von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigen Monocarbsäuren wie Acrylsäure, Meth-acrylsäure oder deren Amiden abgeleitet ist. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden solche Polymere und/oder Oligomere P1 bevorzugt, deren Doppelbindungen in Form von Acrylat-, 5 Methacrylat-, Acryl-amid- oder Methacrylamidgruppen vorliegen. Beispiele hierfür sind Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Besonders bevorzugte Polymere und/oder Oligomere P1 10 sind ausgewählt unter Urethan(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Oligoether(meth)acrylaten und Epoxid(meth)acrylaten, wobei im Hinblick auf die Witterungsstabilität der Beschichtungen Urethan(meth)acrylaten und Polyester(meth)acrylaten, insbesondere aliphatische Urethanacrylate, 15 besonders bevorzugt werden.

Bei den Silicon(meth)acrylaten handelt es sich in der Regel um lineare oder cyclische Polydimethylsiloxane, die Acryl- und/oder Methacrylgruppen aufweisen, welche über ein Sauerstoffatom oder 20 über eine Alkylengruppe mit den Siliciumatomen des Polydimethylsiloxangrundgerüstes verbunden sind. Siliconacrylate sind beispielsweise in P.K.T. Oldring (siehe oben), S. 135 bis S. 152 beschrieben. Auf die dort gemachte Offenbarung wird hiermit im vollen Umfang Bezug genommen.

25 Geeignete ethylenisch ungesättigte Epoxidacrylate sind insbesondere die Umsetzungsprodukte von Epoxygruppen enthaltenden Verbindungen oder Oligomeren mit Acrylsäure oder Methacrylsäure. Typische Epoxygruppen enthaltende Verbindungen sind die Polyglycidylether mehrwertiger Alkohole. Hierzu zählen die Diglycidylether des Bisphenols A und seiner Derivate, ferner die Diglycidylether von Oligomeren des Bisphenols A, wie sie durch Umsetzung von Bisphenol A mit dem Diglycidylether des Bisphenols A erhältlich sind, weiterhin die Polyglycidylether von Novolacken. Die Umsetzungsprodukte der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit den vorgenannten Epoxiden können zusätzlich mit primären oder sekundären Aminen modifiziert werden. Ferner können durch Umsetzung von OH-Gruppen in Epoxidharzen mit geeigneten Derivaten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. den Säurechloriden, weitere ethylenisch ungesättigte Gruppen in die Epoxid(meth)acrylate eingeführt werden. Epoxid(meth)acrylate sind dem Fachmann hinreichend bekannt und kommerziell erhältlich. Wegen weiterer Details wird auf P.K.T. Oldring, S. 37 bis S. 68 sowie die dort zitierte Literatur, verwiesen.

Unter Melaminacrylaten versteht man die Umsetzungsprodukte von Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit Hydroxyalkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, sowie mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder mit deren esterbildenden Derivaten. Geeignete 5 Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind beispielsweise Hexamethylolmelamin (HMM) und Hexamethoxymethylolmelamin (HMMM). Ferner können sowohl HMM als auch HMMM mit den Amiden ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid, zu ethylenisch ungesättigten Melamin(meth)acrylaten 10 modifiziert werden. Melamin(meth)acrylate sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in P.K.T. Oldring, S. 208 bis S. 214 sowie in der EP-A 464 466 und der DE-A 25 50 740 beschrieben, auf die wegen weiterer Details hiermit verwiesen wird.

15 Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Sie sind nach verschiedenen Methoden erhältlich. Beispielsweise kann man Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester einsetzen. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen.

Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate durch Umsetzung von hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern mit Acryl- oder Methacrylsäure oder deren esterbildenden Derivaten hergestellt. Man 25 kann auch von carboxylgruppenhaltigen Polyestern ausgehen, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Produkte dieser Umsetzung verbleiben in der Regel in dem strahlungshärtbaren Beschichtungsmittel und werden bei der Härtung in das Polymerernetzwerk eingebaut. Wegen weiterer Details sei auf P.K.T. Oldring, 30 S. 123 bis S. 135, verwiesen. Ihr zahlenmittleres Molekulargewicht liegt in der Regel im Bereich von 500 bis 10.000 und vorzugsweise im Bereich von 800 bis 3.000.

Geeignete Hydroxylgruppen enthaltende Polyester für die Herstellung 40 der Polyester(meth)acrylate können in üblicher Weise durch Polykondensation von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren mit Diolen und/oder Polyolen hergestellt werden, wobei die OH-Gruppen tragende Komponente im Überschuss eingesetzt wird. Entsprechend werden Carboxylgruppen enthaltende Polyester hergestellt, indem 45 man die Carboxylgruppen enthaltende Komponente im Überschuss anwendet. Als Carbonsäurekomponente kommen in diesem Fall aliphatische und/oder aromatische C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, deren Ester und An-

- hydride in Frage. Hierzu zählen Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, 5 Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure und Pyromellithsäureanhydrid. Als Diolkomponente kommt z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 10 2-Ethyl-1,4-butandiol, Dimethylolcyclohexan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, deren Gemische sowie ferner Polyadditionspolymerisate cyclischer Ether, wie Polytetrahydrofuran, Polyethylen-glykol und Polypropylenglykol in Frage. Als höherwertige Alkohole kommen insbesondere drei- bis sechswertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Penttaerythrit, Dipentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Sorbit, Erythrit und 1,3,5-Trihydroxybenzol sowie die alkoxylierten Derivate der vorgenannten höherwertigen Alkohole in Frage.
- 20 Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Polyether(meth)acrylate sind aufgebaut aus einem Polyethergrundkörper, der an seinen Enden Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen aufweist. Der Polyethergrundkörper ist beispielsweise durch gezielte Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid oder 25 Propylenoxid oder durch Umsetzung eines mehrwertigen Alkohols, beispielsweise eines Alkohols, der oben als Polyolkomponente für die Herstellung von Polyesterern genannt wurde, mit Epoxiden wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich. Dieser Polyethergrundkörper enthält noch freie OH-Gruppen, die nach bekannten 30 Verfahren mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, oder esterbildenden Derivaten wie Säurechloriden, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern oder Anhydriden verestert werden können (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)). Als Polyether kommen auch 35 Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans und des Oxetans in Betracht.

Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, dass entsprechende OH-funktionelle Prepolymere bzw. Oligomere (Polyether-40 oder Polyester-Basis) mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder auch nach der Addition 45 von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Prepolymere durchgeführt werden.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugten Urethan(meth)acrylaten handelt es sich in der Regel um oligomere Verbindungen, die Urethangruppen und Acryloxyalkyl- bzw. Methacryloxyalkyl-Gruppen oder (Meth)acrylamidoalkyl-Gruppen aufweisen. Urethan(meth)acrylate weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_N$  im Bereich von 500 bis 5.000, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 2.000 Dalton auf (bestimmt mittels GPC anhand authentischer Vergleichsproben). Erfindungsgemäß bevorzugt sind Urethan(meth)acrylate mit im Mittel wenigstens zwei Doppelbindungen, insbesondere mit im Mittel drei bis sechs Doppelbindungen pro Molekül. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten aliphatischen Urethan(meth)acrylat-Prepolymere PU sind im Wesentlichen frei von aromatischen Strukturelementen, wie Phenylen oder Naphthylen oder substituierten Phenylen- oder Naphthylen-Gruppen.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Urethan(meth)acrylate oder ihre Mischungen mit einem Reaktivverdünner weisen vorzugsweise eine Viskosität (bestimmt mit einem Rotations-Viskosimeter nach DIN EN ISO 3319) im Bereich von 250 bis 11.000 mPa.s, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 7.000 mPa.s auf.

Die aliphatischen Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und können beispielsweise wie in der EP-A-203 161 beschrieben hergestellt werden. Auf diese Schrift wird, so weit die Urethan(meth)acrylate und ihre Herstellung betrifft, in vollem Umfang Bezug genommen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Urethan(meth)acrylate sind erhältlich, indem man wenigstens 25 % der Isocyanatgruppen einer Isocyanatgruppen enthaltenden Verbindung (Komponente A) mit wenigstens einem Hydroxyalkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure (Komponente B) gegebenenfalls mit wenigstens einer weiteren Verbindung, die wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe aufweist (Komponente C), beispielsweise Kettenerverlängerungsmittel C1, umsetzt.

Die relativen Mengen an Komponente A, B und C werden dabei bevorzugt so gewählt, dass

das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in Komponente A zu den reaktiven Gruppen in Komponente C zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt zwischen 3:1 und 1,1:1 und insbesondere bei etwa 2:1 liegt und

die Hydroxygruppen der Komponente B der stöchiometrischen Menge der freien Isocyanatgruppen der Komponente A, d. h. der Differenz aus der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen der

## 10

Komponente A abzüglich der reaktiven Gruppen der Komponente C, (oder abzüglich der zur Reaktion gebrachten, reaktiven Gruppen der Komponente C, sofern nur ein Teilumsatz der reaktiven Gruppen beabsichtigt ist) entsprechen.

5

Bevorzugt enthält das Urethan(meth)acrylat keine freien Isocyanatgruppen. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird daher die Komponente B im stöchiometrischen Verhältnis mit den freien Isocyanatgruppen des Umsetzungsprodukts aus Komponente A und Komponente C umgesetzt.

Die Urethan(meth)acrylate können auch in der Weise hergestellt werden, dass man zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines niedermolekularen Di- oder Polyisocyanats als Komponente A mit 15 mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure als Komponente B umsetzt und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit der Komponente C, z. B. einem Kettenverlängerungsmittel C1, umsetzt. Dabei können auch Gemische von Kettenverlängerungsmitteln eingesetzt werden.

20

Auch in diesem Fall werden die relativen Mengen an Komponente A, B und C so gewählt, dass das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3:1 und 1:2, bevorzugt bei 2:1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen Isocyanatgruppen zu den Hydroxygruppen des Hydroxyalkylesters 1:1 beträgt.

Unter Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen A versteht man hier und im Folgenden niedermolekulare, aliphatische oder aromatische Di- oder Polyisocyanate sowie aliphatische oder aromatische, Isocyanatgruppen enthaltende Polymere oder Oligomere (Prepolymere) mit wenigstens zwei und vorzugsweise drei bis sechs freien Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Grenze zwischen den niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten bzw. den Isocyanatgruppen 35 enthaltenden Prepolymeren ist fließend. Typische Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 500 bis 5.000 Dalton, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 2.000 Dalton auf. Die niedermolekularen Di- oder Polyisocyanate weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht unterhalb 500 Dalton, insbesondere unterhalb 300 Dalton 40 auf.

Typische niedermolekulare aliphatische Di- oder Polyisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4,4-tetramethylhexan, 1,2-,

## 11

1,3- oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (= Isophorondiisocyanat), 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, sowie die Uretdione, Biurete, Cyanurate und Allophanate der vorgenannten Diisocyanate. Beispiel für aromatische Di- oder Polyisocyanate sind Diisocyanate, wie 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4'- und 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, sowie Isopropenyldimethyltoluylendiisocyanat sowie die Uretdione, Biurete, Cyanurate und Allophanate der vorgenannten aromatischen Diisocyanate.

Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Trisisocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurtring aufweisenden Homologen. Beispieldhaft seien hier das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats und das Cyanurat des Toluoldiisocyanats genannt, die im Handel erhältlich sind. Cyanurate werden bevorzugt bei der Herstellung von Urethan(meth)acrylaten eingesetzt.

Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretdiondiisocyanate können z. B. als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten zur Herstellung von Urethan(meth)acrylaten eingesetzt werden. Geeignete Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate weisen vorzugsweise einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.

Allophanate der Diisocyanate können beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanaten mit einfachen, mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden. Für die Herstellung von Urethan(meth)acrylaten geeignete Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

Geeignete Hydroxyalkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure (Komponente B) sind die Halbester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkandiolen, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat. Neben den oder anstelle der Hydroxyalkylestern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure können zur Einführung von Doppelbindungen in das Urethan(meth)acrylat-Prepolymer auch andere

hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure, wie Trimethylolpropandiacrylat bzw. Dimethacrylat sowie Hydroxygruppen tragende Amide der Acrylsäure und der Methacrylsäure, wie 2-Hydroxy-ethylacrylamid und 2-Hydroxyethylmethacrylamid eingesetzt werden.

Geeignete Kettenverlängerungsmittel (Komponente C1) sind aliphatische Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol,  
10 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2,2-Bis(4'-hydroxycyclohexyl)propan, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Bistrimethylolpropan, Erythrit und Sorbit; Di- oder Polyamine mit  
15 bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatri-  
20 decan-1,13-diamin, 2-(Ethylamino)-ethylamin, 3-(Methyl-amino)propylamin, Diethylentriamin, N3-Amin(3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin), Dipropylentriamin oder N4-Amin(N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin); Alkanolamine bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie Monoethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 3-Amino-1-propanol,  
25 2-Amino-1-butanol, Isopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Amino-1-pentanol, 2-Amino-1-pentanol, 6-Aminohexanol, Methylaminooethanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butylethanolamin, Diethanolamin, 3-(2-Hydroxy-ethylamino)-1-propanol oder Di-  
30 isopropanolamin. Di- oder Polymercaptane mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,2-Ethandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,4-Butandithiol, 2,3-Butandithiol, 1,5-Pentandithiol, 1,6-Hexandithiol, 1,8-Octandithiol, 1,9-Nonandithiol, 2,3-Dimercapto-1-propanol, Dithiothreitol, Dithioerythritol, 2-Mercaptoethylether oder  
35 2-Mercaptoethylsulfide. Geeignet als Kettenverlängerungsmittel sind weiterhin oligomere Verbindungen mit zwei oder mehreren der vorgenannten reaktiven funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxygruppen enthaltende Oligomere, wie Polyether, Polyester oder Hydroxy-Gruppen enthaltende Acrylat-/Methacrylat-Copolymere. Oligomere Kettenverlängerungsmittel sind in der Literatur umfangreich beschrieben und weisen in der Regel Molekulargewichte im Bereich von 200 bis 2.000 Dalton auf. Bevorzugte Kettenverlängerungsmittel sind die Di- oder Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere die aliphatischen Diole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol.

Vorzugsweise kommen im erfindungsgemäßen Verfahren Urethan(meth)acrylate zur Anwendung, die durch Umsetzung der Komponente B mit wenigstens einem Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül als Komponente A erhältlich sind. Dabei werden solche Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere bevorzugt, die durch Umsetzung von einem der vorgenannten niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten mit wenigstens einer der Verbindungen der Komponente C1 erhältlich sind, wobei das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen zu den reaktionsfähigen Gruppen der Komponente C1 insbesondere bei etwa 2:1 liegt. Es werden weiterhin auch solche Isocyanatgruppen enthaltende Verbindungen bevorzugt, die unter den Isocyanuraten und Biureten von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten ausgewählt sind.

15

Zur Komponente C zählen weiterhin Verbindungen C2, die eine Flexibilisierung der UV-gehärteten Beschichtung bewirken. Eine Flexibilisierung kann auch dadurch erreicht werden, dass zumindest ein Teil der freien Isocyanatgruppen des Bindemittels mit Hydroxyalkylestern und/oder Alkylaminamiden längerkettiger Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, umgesetzt sind. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecanösäure und/oder Dimerfettsäuren. Die Flexibilisierungsreaktionen können jeweils vor oder auch nach der Addition der Komponente B an die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere durchgeführt werden. Eine Flexibilisierung wird auch erreicht, wenn man als Kettenverlängerungsmittel C1 längerkettige aliphatische Diole und/oder Diamine, insbesondere aliphatische Diole und/oder Diamine mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.

Neben den Polymeren und/oder Oligomeren P1 können die Beschichtungsmittel einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Reaktivverdünner sind niedermolekulare, flüssige Verbindungen, die wenigstens eine, polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Eine Übersicht über Reaktivverdünner findet man z. B. in J. P. Fouassier (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, Vol. 1, p 237-240. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten Reaktivverdünner bevorzugt in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von P1 und Reaktivverdünner im Beschichtungsmittel.

Beispiele für Reaktivverdünnerklassen umfassen (Meth)Acrylsäure und deren Ester mit Diolen, Polyolen und Aminoalkoholen, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylester gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren, Vinylether und Vinylharnstoffe. Als Beispiele seien C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat und 1,12-Dodecyldiacrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit (Poly)etherdiolen wie Di- oder Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat und Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit olefinisch ungesättigten Alkoholen wie Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Dicyclopentadienylacrylat, Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit höherwertigen Alkoholen wie Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, weiterhin einfach ungesättigte Verbindungen wie Vinylacetat, Styrol, Vinyltoluol, Ethoxy(ethoxy)ethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethyl(meth)acrylat und Isobornyl(meth)acrylat, außerdem zweier- oder mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Divinylbenzol und Dimethylacrylamid. Einsetzbar sind außerdem das Umsetzungsprodukt von zwei Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im Allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Reaktivverdünnner.

Bevorzugt werden Reaktivverdünnner auf Basis von Estern der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure und hierunter bevorzugt Mono- und Diacrylate sowie Mono- und Dimethacrylate, insbesondere Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Laromer® 8887 der Firma BASF AG. Ganz besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Die erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren bzw. Photoinitiatorkombinationen, wie sie üblicherweise in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, und die die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen bei Einwirkung von UV-Strahlung initiieren können. Strahlungshärtbare Beschichtungsmittel enthalten in der Regel, bezogen auf das Gesamtgewicht aus P1 und gegebenenfalls den Reaktivverdünnern, wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,5 Gew.-% und bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, wenigstens eines Photoinitiators. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorobenzophenon, Michlers Keton, Anthron, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydro-

droxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-(4-methyl-thio-phenyl)-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie  $\beta$ -Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphospinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide. Derartige Initiatoren sind beispielsweise die im Handel unter den Marken Irgacure<sup>®</sup> 184, Darocure<sup>®</sup> 1173 der Firma Ciba Geigy, Genocure<sup>®</sup> der Firma Rahn oder Lucirin<sup>®</sup> TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte. Bevorzugte Photoinitiatoren sind auch Phenylglyoxalsäure, deren Ester und deren Salze, die auch in Kombination mit einem der vorgenannten Photoinitiatoren eingesetzt werden können. Wegen weiterer Details sei hiermit auf die deutsche Patentanmeldung P 198 267 12.6 in vollem Umfang Bezug genommen.

Weiterhin enthalten die Beschichtungsmittel gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z. B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilide u. ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Decklacken üblicherweise eingesetzten Additive. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von P1 und gegebenenfalls den Reaktivverdünnern, eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise fließfähige bzw. flüssige Beschichtungsmittel eingesetzt. Diese können nach den üblichen Methoden, beispielsweise durch Tauchlackieren, spritzen oder Sprühen oder mit Rakeln auf die Oberflächen des zu beschichtenden Gegenstandes appliziert werden.

Gegebenenfalls kann man die noch feuchte Beschichtung vor dem Härteln mit UV-Strahlung auch einem Trocknungsritt unterziehen. Die noch feuchte Beschichtung kann gegebenenfalls auch zunächst anvernetzt und dann mit UV-Strahlung gehärtet werden.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel in einer Menge von 3 bis 200 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 5 bis 150 g/m<sup>2</sup> appliziert. Hierdurch werden Beschichtungsstärken im gehärteten Zustand von 3 bis 200  $\mu$ m, vorzugsweise 5 bis 150  $\mu$ m erzeugt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Beschichtungsmittel häufig in Form von Klarlacken eingesetzt, so dass sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden

Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Beschichtungsmitteln möglich. In diesem Fall enthalten die Beschichtungsmittel 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Pigmente.  
5 Ferner können die Beschichtungsmittel in diesem Fall noch 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten.

Darüber hinaus ist es auch möglich, die UV-härtbaren Beschichtungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren in Form wässriger Zubereitungen einzusetzen. Derartige Bindemittel-Dispersion bzw. Emulsionen sind praktisch frei von umweltschädigenden flüchtigen Bestandteilen, wie Monomeren oder Cosolventien. Die Vernetzung nach dem hier beschriebenen Verfahren unter Schutzgasatmosphäre 15 erfolgt dabei nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft. Bezüglich der Herstellung und Verarbeitung von strahlungshärtbaren wässrigen Bindemittel-Dispersionen bzw. Emulsionen wird an dieser Stelle beispielhaft auf die EP-A 12 339 20 verwiesen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können die verschiedensten Substrate beschichtet werden, beispielsweise Glas, Metallsubstrate, wie Aluminium, Stahl und andere Eisenlegierungen, weiterhin Holz, Papier, Kunststoffe und mineralische Untergründe, z. B. Betondachsteine und Faserzementplatten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch zur Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie zur Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere 30 dadurch aus, dass außer planaren bzw. weitgehend planaren Gegenständen auch Körper, d. h. Gegenstände mit einer dreidimensionalen Gestaltung, mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden können.

35 Zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt auf grundierte oder mit einem Basislack beschichtete Metalloberflächen, z. B. Metallbleche bzw. Metallbänder, dreidimensional gestaltete Metallgegenstände, z. B. Formteile aus Metallblechen, wie Karosserieenteile, Gehäuse, Rahmenprofile für Fenster o. ä., appliziert. Als Grundierungen können die üblicherweise eingesetzten Basislacke verwendet werden. Als Basislack kommen sowohl konventionelle als auch wässrige Basislacke zum Einsatz. Ferner ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel auf Metallsubstrate zu applizieren, die zunächst mit einer Elektrotauchlackierung und anschließend mit einer Funktionsschicht und nass-in-nass mit einem Basislack beschichtet werden. Bei den ge-

nannten Verfahren ist es im Allgemeinen erforderlich, dass der Basislack und der Füller bzw. die Funktionsschicht vor Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels eingearbeitet werden.

5

Anlagen für die Härtung von strahlungshärbaren Beschichtungen unter normalen Atmosphärenbedingungen als auch unter strengem Sauerstoffausschluss sind dem Fachmann bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984). Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich in beiden Anlagentypen durchgeführt werden. Die Anlagen für eine Härtung unter normalen Atmosphärenbedingungen werden dann mit zusätzlichen Vorrichtungen versehen, mittels derer man die Bereiche 10 der Anlage, in denen die Beschichtung gehärtet wird, beispielsweise die Härtungseinheit in einer Lackierstraße, mit einem Inertgas oder einer Mischung aus Inertgas und Sauerstoff oder Luft zur Erreichung der gewünschten Sauerstoffkonzentration am Härtungsort spült. Beispielsweise kann man eine oder mehrere Düsen oder Düsenleisten für die Schutzgaszufuhr in den Öffnungen 15 der Anlage, durch die das mit der feuchten Beschichtung versehene Substrat der UV-Quelle, beispielsweise eine Quecksilber-Hochdruck-Lampe, zugeführt wird, vorsehen. Zusätzlich empfiehlt es sich, weitere Möglichkeiten der Schutzgaszufuhr im Bereich der 20 UV-Quelle vorzusehen. Bei üblichen Apparaturen zur UV-Härtung, die eine UV-Härtungseinheit mit einer Eingangs- und einer Ausgangsöffnung und ein Transportband vorsehen, welches den noch feuchten, beschichteten Gegenstand durch die Eingangsöffnung in 25 die Härtungseinheit, an der UV-Quelle vorbei und anschließend durch die Ausgangsöffnung aus der Härtungseinheit heraustransportiert, sieht man in der Regel wenigstens je eine Vorrichtung zum Spülen mit Schutzgas, z. B. eine Düsenleiste, in der Eingangs- und der Ausgangsöffnung sowie gegebenenfalls weitere Vorrichtungen zum Spülen mit Inertgas im Innern der Härtungseinheit, z. B. 30 in räumlicher Nähe zur UV-Quelle, vor. Die Oberflächen einheitlich geformter Körper, z. B. Karosserien und Karosserieteile, kann man ähnlich der Trocknungszone einer Auto-Waschstraße, durch einen mit Schutzgas angereicherten Bereich an einer UV-Quelle vorbeiführen. Es ist ebenso möglich, die Kontur eines Körpers, der 35 sich in dem mit Schutzgas angereicherten Bereich befindet, mit einer beweglich angeordneten UV-Quelle abzufahren. Anlagen zur UV-Härtung von Körpern, insbesondere Körpern mit einer komplexen dreidimensionalen Gestalt sind beispielsweise aus der US 4,208,587 und der WO 98/53008 bekannt. Die dort beschriebenen Anlagen 40 können in der oben beschriebenen Weise für den Einsatz 45

im erfindungsgemäßen Verfahren mit geeigneten Spülvorrichtungen für Schutzgas umgerüstet werden.

Man kann die zur Härtung eingesetzte UV-Quelle mit Düsen oder  
5 Schlitzen versehen, durch die während des Härtens, d. h. des Be-  
leuchtens des mit dem feuchten Beschichtungsmittel versehenen Ge-  
genstands, ständig Schutzgas strömt, so dass am Ort der Strah-  
lungshärtung die Sauerstoffkonzentration auf den erfindungsgemä-  
ßen Wert herabgesetzt wird. Die Düsen oder Schlitze sind vorzugs-  
10 weise als Ring oder Kranz um die UV-Quelle angeordnet. Zur Här-  
tung der gesamten Oberfläche eines Körpers kann man eine derartig  
ausgestattete UV-Quelle auch mit geeigneten Vorrichtungen, bei-  
spielsweise mittels eines Roboterarms, über den Körper führen  
(vgl auch WO 98/53008).

15

Die Härtung der beschichteten Oberflächen mittels UV-Strahlung kann selbstverständlich auch in nach außen abgeschlossenen Räumen oder Kammern mit reduziertem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre erfolgen.

20

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass sich die gewünschten Sauerstoffkonzentrationen ohne großen tech-  
nischen Aufwand realisieren lassen. Auch ist die Einsatzmenge an  
Inertgas geringer als die zur Erreichung eines strikten Sauer-  
25 stoffausschlusses üblicherweise erforderlich Menge, da zur Er-  
richtung der erfindungsgemäßen Sauerstoffkonzentrationen ein Spü-  
len mit einer Inertgasmenge ausreicht, die noch nicht zur voll-  
ständigen Verdrängung des Sauerstoffs aus der in der Härtungszone  
befindlichen Atmosphäre führt. Insoweit kann man das erfindungs-  
30 gemäße Verfahren auch als ein Verfahren zur UV-Härtung von UV-  
härtbaren Beschichtungen unter reduzierter bzw. eingeschränkter  
Schutzgasatmosphäre bezeichnen.

Diese Vorteile kommen insbesondere bei aufwendig gestalteten Kör-  
35 pern zum Tragen. Bei derartigen Körpern besteht grundsätzlich das  
Problem, dass durch Spülen mit Inertgas ein vollständiger Au-  
schluss von Sauerstoff im Oberflächenbereich des Körpers nicht  
möglich ist. Eine UV-Härtung von mit UV-härtbaren Beschichtungen  
versehenen Körpern wurde daher bislang nur in nach außen abge-  
40 schlossenen Härtungseinheiten für möglich und damit als unwirt-  
schaftlich erachtet. Demgegenüber erlaubt das erfindungsgemäße  
Verfahren für beliebig geformte Gegenstände aufgrund seiner Tole-  
ranz gegenüber Restsauerstoffmengen in den Oberflächenbereichen  
des beschichteten Gegenstandes eine einfache Härtung der mit ei-  
45 ner strahlungshärtbaren Beschichtung versehenen Oberflächen. Ein  
weiterer Vorteil liegt darin, dass die Umgebungsluft der eigent-  
lichen Härtungseinheit, etwa in einer Lackierstraße, noch ausrei-

chend Sauerstoff enthält und so nicht die, für abgeschlossene Räume mit Schutzgasatmosphäre, Erstickungsgefahr besteht.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Beschichtungen weisen eine deutlich verbesserte Kratzfestigkeit auf. Unter hoher Kratzfestigkeit soll dabei ein gutes Abschneiden im Scotch-Brite Test verstanden werden. So weisen die erfindungsgemäß erhältlichen Beschichtungen Delta-Glanz-Werte nach dem Scotch-Brite-Test häufig von maximal 30 auf, wobei auch Werte von maximal 20 oder maximal 10 erreicht werden, ohne dass ein vollständiger Sauerstoffausschluss erforderlich ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

- Aus den in den Ausführungsbeispielen angegebenen Komponenten wurden, sofern nicht ausdrücklich etwas anders angegeben wird, unter intensivem Rühren mittels eines Disolvers oder eines Rührers, die Beschichtungsmittel hergestellt.
- Zur Herstellung der kratzfesten Beschichtungen wurden die in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Beschichtungsmittel mit einem Kastenrakel, Spaltgröße 200 µm, als Film auf gereinigten, schwarz eingefärbten Glasplatten aufgetragen. Die Aushärtung der Filme erfolgte in einer IST Beschichtungsanlage M 40 2x1-R-IR-SLC-So inert mit Vorrichtungen für eine Schutzgaszufuhr im Bereich der Eingangs- und Ausgangsoffnung mit 2 UV-Strahlern (Wellenlängenbereich, Quecksilber-Hochdrucklampen Typ M 400 U2H und M 400 U2HC) und einer Förderband-Laufgeschwindigkeit von 10 m/min. Die Strahlendosis betrug ca. 1.800 mJ/cm<sup>2</sup>. Durch Drosselung der Stickstoff-Zufuhr wurde der Sauerstoffgehalt in der Härtungszone eingestellt. Die Messung des Sauerstoffgehalts im Härtungsbereich erfolgte zwischen den beiden UV-Strahlern, mit Hilfe einer Galvanoflux-Sonde (elektrochemische Zelle auf Basis eines Blei/Blei-oxid-Redoxpaars mit drei Messbereichen: 0-1.000 ppm, 0-5 % und 0-25 %). Vor jeder Härtung wurde die Sauerstoffkonzentration eingestellt und zur Equilibrierung der Atmosphäre 20 min. gewartet.
- Die mechanischen Beständigkeit der unter verschiedenen Sauerstoffgehalten gehärteten Beschichtungen wurde durch Bestimmung der Pendelhärte nach König, DIN 53157, ISO 1522 und durch Bestimmung der Kratzfestigkeit mit dem Scotch-Brite-Test nach Lagerung für 24 Stunden im Klimaraum untersucht.

## 20

- Im Scotch-Brite Test wird als Prüfkörper ein 3 x 3 cm großer Siliciumcarbid modifizierter Faservlies (Scotch Brite SUFN, 3M Deutschland, 41453 Neuss) an einem Zylinder befestigt. Dieser Zylinder drückt das Faservlies mit 750 g an die Beschichtung und wird pneumatisch über die Beschichtung bewegt. Die Wegstrecke der Auslenkung beträgt 7 cm. Nach 10 bzw. 50 Doppelhüben (DH) wird im mittleren Bereich der Beanspruchung der Glanz (Sechsfachbestimmung) analog DIN 67530, ISO 2813 bei einem Einfallwinkel von 60° gemessen. Aus den Glanzwerten der Beschichtungen vor und nach den mechanischen Beanspruchungen wird die Differenz (Delta-Glanz-Wert) gebildet. Der Glanzverlust, d. h. die Delta-Glanz-Werte, sind umgekehrt proportional zur Kratzfestigkeit.

## 15 Beispiel 1: (Beschichtung auf Basis eines Urethanacrylats)

- 100 Teile Laromer® LR 8987: handelsübliche Mischung eines aliphatischen Urethanacrylats mit 30 Gew.-% Hexandioldiacrylat der Firma BASF AG.
- 20 Molekulargewicht ca. 650 g/mol, Funktionalität ca. 2,8 Doppelbindungen/mol (ca. 4,5 mol/kg), Viskosität 2-6 Pa.s (DIN EN ISO 3219).

25 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 1: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 1 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

30	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit(Glanzverlust)		Pendeldämpfung (s)
		10 DH	50 DH	
	21% (Luft)	50,0	56,4	175
	15%	9,5	15,8	183
	10%	6,5	11,8	185
35	7%	6,7	9,3	181
	5%	6,7	8,7	183
	3%	4,4	8,4	182
	1,3%	4,2	9,1	182
	0,5%	3,9	8,0	188
40	340 ppm (Inert)	4,2	9,2	189

## Beispiel 2: (Beschichtung auf Basis eines Polyester-Acrylats)

- 100 Teile Laromer® LR 8800: handelsübliche Mischung eines Polyesteracrylats, modifiziert mit einem aromatischen Epoxidacrylat der Firma BASF AG. Polyesteracrylat auf Basis von Trimethylolpropan und Maleinsäure.

## 21

Molekulargewicht ca. 900 g/mol,  
 Funktionalität ca. 3,5 (ca. 3,9 mol Doppelbindung/kg).  
 Viskosität 4-8 Pa.s (DIN EN ISO 3219).  
 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der  
 5 Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 2: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 2 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit(Glanzverlust)	Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH
10	21% (Luft)	77,0	78,5
	11%	59,7	74,2
	7%	4,9	12,1
15	5%	3,5	5,4
	3%	5,9	10,5
	1,3%	2,2	4,5
	0,5%	3,7	6,3
20	340 ppm (Inert)	3,0	5,2

Beispiel 3: (Beschichtung auf Basis eines Oligoetheracrylats)

100 Teile Laromer® LR 8863, handelsübliches Oligoetheracrylat der Firma BASF AG.  
 25 Molekulargewicht ca. 500 g/mol,  
 Funktionalität ca. 3 (ca. 6,0 mol Doppelbindungen/kg),  
 Viskosität ca. 0,1 Pa.s (DIN EN ISO 3219).  
 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der  
 30 Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 3: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 3 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit(Glanzverlust)	Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH
35	21% (Luft)	n.B.	n.B.
	15%	n.B.	n.B.
	11%	60,3	67,9
40	7%	29,0	51,7
	5%	2,3	5,1
	3%	2,6	6,7
	1,4%	1,4	3,4
	0,5%	1,7	4,5
45	340 ppm (Inert)	1,0	3,3

n.B.: nicht meßbar, da Oberfläche zu weich.

22

Beispiel 4: (Beschichtung auf Basis eines aminmodifizierten Oligoetheracrylats)

100 Teile Laromer® LR 8869: handelsübliches, aminmodifiziertes Oligoetheracrylat der Firma BASF AG.  
 5 Molekulargewicht ca. 550 g/mol,  
 Funktionalität ca. 3.  
 Viskosität 0,08-0,12 Pa.s (DIN EN ISO 3219).  
 10 2 Teile Irgacure I 184: handelsüblicher Photoinitiator der  
 Firma Ciba-Geigy.

Tabelle 4: Prüfergebnisse der Beschichtung Beispiel 4 bei Härtung unter verschiedenen Sauerstoffgehalten

	Sauerstoffgehalt	Kratzfestigkeit(Glanzverlust)	Pendeldämpfung
		10 DH	50 DH
15	21% (Luft)	79,2	80,8
	17%	17,7	40,0
	15%	22,0	37,1
20	11%	9,5	17,7
	5%	5,1	12,8
	3%	6,0	12,2
	1,4%	2,8	5,3
25	0,5%	1,9	5,6
	340 ppm (Inert)	1,0	3,7

30

35

40

45

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, umfassend die folgenden Schritte:
  - Aufbringen wenigstens eines durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittels auf wenigstens eine Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands, wobei das Beschichtungsmittel wenigstens ein Polymer und/oder Oligomer P1 mit im Mittel wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung pro Molekül enthält,
  - Aushärten des Beschichtungsmittels durch Einwirkung von UV-Strahlung,
    - dadurch gekennzeichnet, daß man das Aushärten des Beschichtungsmittels unter einem sauerstoffhaltigen Schutzgas durchführt, das einen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0,2 bis 18 kPa aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer und/oder Oligomer P1 einen Doppelbindungsgehalt im Bereich von 0,01 bis 1 mol/100 g P1 aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht von P1 im Bereich von 400 bis 10.000 Dalton liegt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenischen Doppelbindungen in P1 als Acrylat-, Methacrylat-, Acrylamido- oder Methacrylamido-gruppen vorliegen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass P1 ausgewählt ist unter Urethan(meth)acrylaten, Polyester(meth)acrylaten, Oligoether(meth)acrylaten und Epoxid(meth)acrylaten.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch UV-Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel neben P1 einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten.

**24**

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der R aktivverdünner ausgewählt ist unter Verbindungen mit einer oder zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der zu beschichtende Gegenstand ein Körper ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Bereich einer Anlage, in dem man die Beschichtung durch Einwirkung von UV-Strahlung aushärtet, mit einem Schutzgas spült.
- 10

**15**

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**